

**THERMAL INFRARED DETECTING ELEMENT**

**Publication number:** JP2002299703

**Publication date:** 2002-10-11

**Inventor:** IKEGAWA SUMIO

**Applicant:** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

**Classification:**

**- international:** G01J1/02; G01J1/42; G01J5/02; G01J5/48; H01L27/14;  
H01L37/00; G01J1/02; G01J1/42; G01J5/02; G01J5/48;  
H01L27/14; H01L37/00; (IPC1-7): H01L37/00;  
G01J1/02; G01J1/42; G01J5/02; G01J5/48; H01L27/14

**- european:**

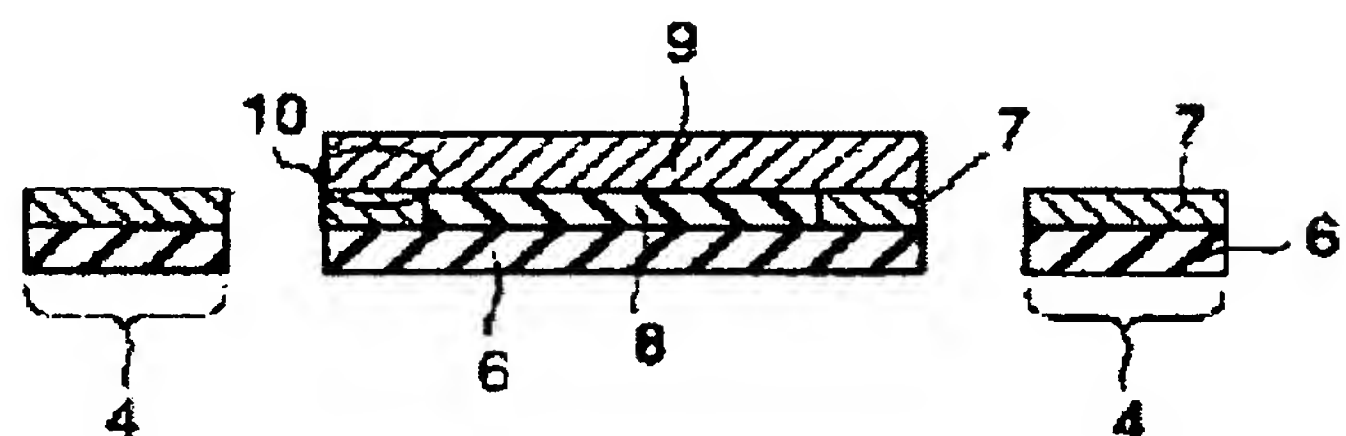
**Application number:** JP20010097118 20010329

**Priority number(s):** JP20010097118 20010329

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2002299703**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thermal infrared detecting element that can obtain an appropriate temperature characteristic, at a temperature higher than the room temperature. **SOLUTION:** This thermal infrared detecting element is provided with an insulation foundation layer 8 having a crystal structure and a bolometer thin film 9 grown epitaxially on the layer 8. The thin film 9 is composed of a material expressed by the chemical formula of  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{4-d}$  (where,  $0 \leq x \leq 0.05$  and (d) denotes a value indicating the deviation from stoichiometry of oxygen) and has a lattice constant, which is different from that of the foundation layer 8.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-299703  
(P2002-299703A)

(43)公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 37/00		H 0 1 L 37/00	2 G 0 6 5
G 0 1 J 1/02		G 0 1 J 1/02	C 2 G 0 6 6
1/42		1/42	B 4 M 1 1 8
5/02		5/02	C
5/48		5/48	F
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-97118(P2001-97118)

(22)出願日 平成13年 3 月29日 (2001. 3. 29)

(71)出願人 000003078  
株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号  
(72)発明者 池川 純夫  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
(74)代理人 100058479  
弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

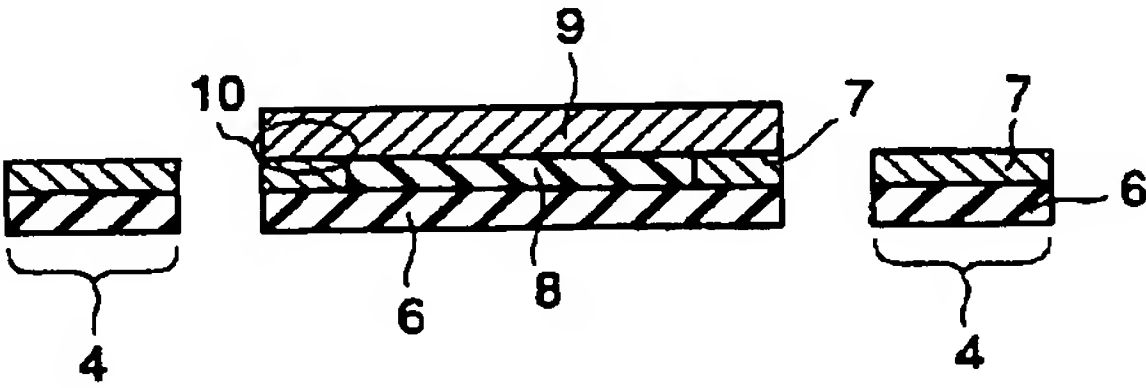
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱型赤外線検出素子

(57)【要約】

【課題】 室温以上の温度において適切な温度特性を得ることが可能な赤外線検出素子を提供する。

【解決手段】 結晶構造を有する絶縁性の下地層8と、下地層8上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜9とを備えた熱型赤外線検出素子であって、ボロメータ薄膜9は、化学式が $Ca_{1-x}Sr_xRuO_{3-d}$ 。(ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値)で表される物質によって構成され、且つ下地層8と格子定数が異なる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、

前記ボロメータ薄膜は、化学式が $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{3-d}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値）で表される物質によって構成され、且つ前記下地層と格子定数が異なることを特徴とする熱型赤外線検出素子。

【請求項2】前記下地層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記下地層のバルク状態における格子定数を $a_s$ 及び $b_s$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_s + b_s)$ が $(a_b + b_b)$ よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の熱型赤外線検出素子。

【請求項3】前記ボロメータ薄膜は、さらに結晶構造を有する導電性の電極層上にもエピタキシャル形成されており、

前記電極層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記電極層のバルク状態における格子定数を $a_e$ 及び $b_e$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_e + b_e)$ が $(a_b + b_b)$ よりも小さいことを特徴とする請求項1又は2に記載の熱型赤外線検出素子。

【請求項4】結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、

前記ボロメータ薄膜は、化学式が $\text{RNiO}_{3-d}$ （ただし、 $R$ は単一又は複数の希土類元素であって3価イオンになったときの平均イオン半径が $0.121\text{nm}$ 以上 $0.125\text{nm}$ 以下、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値）で表される物質によって構成され、且つ前記下地層と格子定数が異なることを特徴とする熱型赤外線検出素子。

【請求項5】前記下地層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記下地層のバルク状態における格子定数を $a_s$ 及び $b_s$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_s + b_s)$ が $(a_b + b_b)$ よりも大きいことを特徴とする請求項4に記載の熱型赤外線検出素子。

【請求項6】前記ボロメータ薄膜は、さらに結晶構造を有する導電性の電極層上にもエピタキシャル形成されており、

前記電極層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記電極層のバルク状態における格子定数を $a_e$ 及び $b_e$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_e + b_e)$ が $(a_b + b_b)$ よりも大きいことを特徴とする請求項4又は5に記載の熱型赤外線検出素子。

【請求項7】結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この

下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、

前記ボロメータ薄膜は、化学式が $\text{RBaCo}_2\text{O}_{3-d}$ （ただし、 $R$ は単一又は複数の希土類元素であって3価イオンになったときの平均イオン半径が $0.108\text{nm}$ 以上、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのずれを表す値）で表される物質によって構成され、且つ前記下地層と格子定数が異なることを特徴とする熱型赤外線検出素子。

【請求項8】前記下地層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記下地層のバルク状態における格子定数を $a_s$ 及び $b_s$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、

$0.974 \leq (a_s + b_s) / (a_b + b_b) \leq 1.005$ であることを特徴とする請求項7に記載の熱型赤外線検出素子。

【請求項9】前記ボロメータ薄膜は、さらに結晶構造を有する導電性の電極層上にもエピタキシャル形成されており、

前記電極層と前記ボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、前記電極層のバルク状態における格子定数を $a_e$ 及び $b_e$ 、前記ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、

$0.977 \leq (a_e + b_e) / (a_b + b_b) \leq 1.001$ であることを特徴とする請求項7又は8に記載の熱型赤外線検出素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボロメータ薄膜を用いた熱型赤外線検出素子に関する。

【0002】

【従来の技術】赤外線カメラ等に用いられる熱型赤外線検出素子として、従来よりバナジウム酸化物からなるボロメータ薄膜を用いたものが知られている（例えば、R. Murphy, et al., Proc. SPIE, 4028, p. 12 (2000)）。

このボロメータ薄膜は、スパッタリング法で成膜され、 $\text{VO}_2$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ と $\text{V}_2\text{O}_3$ の混合物からなる、配向がランダムな多結晶体である。ボロメータの性能は、

$$\text{TCR} = (1/R)(dR/dT) \quad (1)$$

で表される抵抗の温度依存係数TCRによって評価される。上記バナジウム酸化物のTCRは2～3%程度である。

【0003】しかしながら、熱型赤外線検出素子として、さらに高感度な素子、すなわちTCRの値がさらに大きなボロメータ材料が求められている。特に現在は、コストダウンと高解像度化のために、画素ピッチを小さくする方向にあるが、画素ピッチを小さくするほど同じカメラ感度を得るには高いTCR値が要求される。ここでカメラ感度は、Noise Equivalent Temperature Difference、略してNETDで評価される。

【0004】一方、TCRの非常に高い材料として、 $\text{VO}_2$ 単

一相膜の金属-絶縁体相転移を用いたものが研究されている(C. D. Reintsema et al., Proc. SPIE 3698, p. 190 (1999)). この場合は、TCR=200~400%と非常に高い値が得られる。しかしながら、TCR値が大きすぎて熱雑音が大きいため、転移が急峻すぎてセンサ全体にわたって均一なTCR特性を得ることが難しい、といった欠点がある。

【0005】また、Mnペロブスカイト酸化物で高いTCR値を得ようという研究も行われているが、室温で3%以上のTCR値はまだ得られていない。

【0006】また、特許第3087645号には、LnNi系酸化物(ただし、LnはLaとCeを除く希土類元素又はBi)からなる負の急変抵抗温度特性を有する半導体磁器組成物が開示されている。しかしながら、TCR値が大きすぎるとともに転移が急峻すぎるため、赤外線センサに応用しても、熱雑音が大きいかつ広い温度範囲にわたって均一な特性を得ることが難しい、といった欠点がある。また、バルク物質のみに関して記載されているだけであり、電子デバイスとして有用な薄膜状の形態については記載されていない。

【0007】また、NdNiO<sub>3</sub>薄膜を作製したものも提案されている(G. Catalan et al., Phys. Rev. B, 62, p. 7892 (2000))。これには、基板からのエピタキシャル歪みによって金属-絶縁体相転移温度が下がること、相転移に伴う抵抗の温度依存性がバルクの場合よりも緩やかになることが記載されている。しかしながら、この物質は相転移温度が200 K以下であり、室温付近でのTCRが小さいため、非冷却熱型赤外線検出素子に適用することはできない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、熱型赤外線検出素子として、種々のボロメータ材料を用いたものが提案されている。特に、抵抗の温度依存係数TCRを大きくする等の観点から、金属-絶縁体相転移を利用したボロメータ材料が提案されている。しかしながら、相転移が急峻すぎて均一な特性を得ることが難しいといった問題や、相転移温度が低すぎて室温以上で利用できないといった問題があり、いずれの材料も熱型赤外線検出素子として十分な特性を備えているとは言えなかった。

【0009】本発明は上記従来の課題に対してなされたものであり、室温以上の温度において適切な温度特性を得ることが可能な赤外線検出素子を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る熱型赤外線検出素子は、結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、前記ボロメータ薄膜は、化学式が $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_{3-d}$  (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $d$ は酸素のストイキオメトリからのず

れを表す値)で表される物質によって構成され、且つ前記下地層との格子定数の違いに基づく歪みを有することを特徴とする。

【0011】前記ボロメータ薄膜に用いる物質は、温度に応じて金属相と絶縁体相との間で相転移を起こすが(高温側が金属相で低温側が絶縁体相)、バルク状態では相転移による抵抗変化が急峻であり、赤外線検出素子に適用することは困難である。本発明では、前記物質を下地層上にエピタキシャル成長して薄膜にすることで、下地層との格子定数の違いに基づく歪み(エピタキシャル歪み)を生じさせ、相転移による抵抗変化を緩やかにすることができる。また、バルク状態では $x$ が約0.037以下のときに相転移温度が室温以上(約300K以上)となるが、エピタキシャル歪みを生じさせることで相転移温度を上昇させることが可能であるため、薄膜化した場合には $x$ が約0.05以下において相転移温度を室温以上にすることが可能であり、室温以上での赤外線検出動作が可能となる。なお、酸素のストイキオメトリからのずれを表す $d$ の値は、通常は-0.1以上且つ0.2以下程度である。

【0012】前記ボロメータ薄膜に用いる物質の相転移温度は、どちらかというとき低めである。また、該物質は、下地層とボロメータ薄膜との界面に平行な面内で結晶格子が伸びる方向に歪むことで、相転移温度が上昇する。したがって、下地層とボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、下地層のバルク状態における格子定数を $a_s$ 及び $b_s$ 、ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_s + b_s)$ を $(a_b + b_b)$ よりも大きくすることで、相転移温度を上昇させることができる。ただし、 $(a_s + b_s)$ が $(a_b + b_b)$ よりも大きすぎると、抵抗の温度依存係数TCRが小さくなってしまうため、一定以上のTCR(TCR=4%以上)を確保するには、 $(a_s + b_s) / (a_b + b_b)$ の値が約1.014以下であることが好ましい。

【0013】また、ボロメータ薄膜には電極層が接続されるが、ボロメータ薄膜自体の抵抗変化を精度よく検出するためには、電極層自体の抵抗やボロメータ薄膜と電極層との接触抵抗を小さくすることが望ましい。そのためには、電極層に接する部分のボロメータ薄膜の相転移温度を下げて(すなわち、より低い温度から金属相に相転移するようにして)金属相を安定化させることが望ましい。一方、前記ボロメータ薄膜に用いる物質は、電極層とボロメータ薄膜との界面に平行な面内で結晶格子が縮む方向に歪むことで、相転移温度が下降する。

【0014】したがって、下地層上の他、結晶構造を有する導電性の電極層上にもボロメータ薄膜をエピタキシャル成長させ、電極層とボロメータ薄膜との界面に平行な二つの結晶軸について、電極層のバルク状態における格子定数を $a_e$ 及び $b_e$ 、ボロメータ薄膜のバルク状態における格子定数を $a_b$ 及び $b_b$ としたとき、 $(a_e + b_e)$

10

20

30

40

50



(4)

5

を $(a_s + b_s)$ よりも小さくすることで、相転移温度を下降させることができ、その結果、金属相が安定化して上述した抵抗を下げることもできる。ただし、 $(a_s + b_s)$ が $(a_o + b_o)$ よりも小さすぎると、逆に抵抗が上昇するおそれがあるため、 $(a_s + b_s) / (a_o + b_o)$ の値が約0.975以上であることが好ましい。

【0015】また、本発明に係る熱型赤外線検出素子は、結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、前記ボロメータ薄膜は、化学式が $RNiO_{3-d}$ （ただし、Rは単一又は複数の希土類元素であって3価イオンになったときの平均イオン半径が0.121nm以上0.125nm以下、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値）で表される物質によって構成され、且つ前記下地層との格子定数の違いに基づく歪みを有することを特徴とする。

【0016】本発明においても、先に示した理由と同様の理由により、ボロメータ薄膜に用いる物質を下地層上にエピタキシャル成長させてエピタキシャル歪みを生じさせることで、相転移による抵抗変化が緩やかになるようにしている。また、希土類元素の3価イオンになったときの平均イオン半径（Rで表される希土類元素が単一の場合には当該希土類元素のイオン半径、Rで表される希土類元素が複数の場合には当該複数の希土類元素の組成比に応じた当該複数の希土類元素の各イオン半径の加重平均）が約0.121nmよりも小さい場合には、金属-絶縁体相転移が起きず、約0.125nmよりも大きい場合には、相転移温度が室温よりも低くなる。したがって、平均イオン半径が前記の範囲である場合に、金属-絶縁体相転移が可能で且つ相転移温度を室温以上にすることができ、室温以上での赤外線検出動作が可能となる。なお、酸素のストイキオメトリからのずれを表すdの値は、通常は-0.1以上且つ0.2以下程度である。

【0017】前記ボロメータ薄膜に用いる物質の相転移温度は、どちらかという高めである。また、該物質は、下地層とボロメータ薄膜との界面に平行な面で結晶格子が伸びる方向に歪むことで、相転移温度が下降する。したがって、先の発明と同様に格子定数を定義した場合に、 $(a_s + b_s)$ を $(a_o + b_o)$ よりも大きくすることで、相転移温度を下降させることができる。ただし、 $(a_s + b_s)$ が $(a_o + b_o)$ よりも大きすぎると、抵抗の温度依存係数TCRが小さくなってしまいうため、一定以上のTCR（TCR=4%以上）を確保するには、 $(a_s + b_s) / (a_o + b_o)$ の値が約1.024以下であることが好ましい。

【0018】また、本発明においても、先の発明と同様、下地層上その他、結晶構造を有する導電性の電極層上にもボロメータ薄膜をエピタキシャル成長させ、先の発明と同様に格子定数を定義した場合に、 $(a_s + b_s)$ を $(a_o + b_o)$ よりも大きくすることで、相転移温度を下

降させることができ、金属相が安定化して抵抗を下げることも可能となる。ただし、 $(a_s + b_s)$ が $(a_o + b_o)$ よりも大きすぎると、逆に抵抗が上昇するおそれがあるため、 $(a_s + b_s) / (a_o + b_o)$ の値が約1.021以下であることが好ましい。

【0019】また、本発明に係る熱型赤外線検出素子は、結晶構造を有する絶縁性の下地層と、この下地層上にエピタキシャル形成されたボロメータ薄膜とを備えた熱型赤外線検出素子であって、前記ボロメータ薄膜は、化学式が $RBaCo_2O_{3-d}$ （ただし、Rは単一又は複数の希土類元素であって3価イオンになったときの平均イオン半径が0.108nm以上、dは酸素のストイキオメトリからのずれを表す値）で表される物質によって構成され、且つ前記下地層との格子定数の違いに基づく歪みを有することを特徴とする。

【0020】本発明においても、先に示した理由と同様の理由により、ボロメータ薄膜に用いる物質を下地層上にエピタキシャル成長させてエピタキシャル歪みを生じさせることで、相転移による抵抗変化が緩やかになるようにしている。また、希土類元素の3価イオンになったときの平均イオン半径が約0.108nmよりも小さい場合には、相転移温度が室温よりも低くなる。したがって、平均イオン半径が前記の範囲（約0.108nm以上）である場合に、相転移温度を室温以上にすることができ、室温以上での赤外線検出動作が可能となる。なお、酸素のストイキオメトリからのずれを表すdの値は、通常は約0以上且つ約0.7以下程度である。室温以上での相転移を考慮すると、約0.3以上且つ約0.7以下となる。

【0021】なお、本発明におけるボロメータ薄膜に用いる物質では、先に示した発明とは異なり、下地層や電極層に用いる各種物質との格子定数の大小関係と、転移温度の上昇・下降との間には明確な相関がない。ただし、下地層に関しては、 $(a_s + b_s) / (a_o + b_o)$ の値が約0.974以上で且つ約1.005以下とすることで、一定以上のTCR（TCR=3%以上）を確保することができる。また、電極層に関しては、 $(a_s + b_s) / (a_o + b_o)$ の値が約0.977以上で且つ約1.001以下とすることで、ボロメータ薄膜と下地層との接触抵抗を小さくすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態に用いるボロメータ薄膜には、すでに示したように、

(a)  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_{4-d}$  系

(b)  $RNiO_{3-d}$  系

(c)  $RBaCo_2O_{3-d}$  系

の3グループの物質があげられる。

【0023】これらの物質は、バルクの状態において、 $T_{MI}=300\sim 410$  Kにて金属-絶縁体転移を起こす物質である。ここで、 $T_{MI}$ は金属-絶縁体転移温度であり、高温

から温度を下げて金属状態から絶縁体状態に相転移する際に、抵抗が温度低下とともに急激に上昇し始める温度で定義した。ただし、これらの物質の金属-絶縁体転移に伴うTCR値は、熱型赤外線検出素子に用いるには大きすぎる。

【0024】従来よりも高感度な赤外線検出を行うには、概ね

$$3\% \leq \text{TCR} \leq 40\% \quad (2)$$

であることが望ましい。TCRが40%を越えると熱雑音が大きくなり、高性能の赤外線センサが得られない。

【0025】また、コストダウンと高解像度化のためには、画素ピッチを従来よりも小さくして、約15 $\mu\text{m}$ ピッチ程度にすることが望ましい。

【0026】一方、NETDとしては、約60~100 mKであることが、種々の応用に用いることができて望ましい。画素ピッチ15 $\mu\text{m}$ でNETD=60~100 mKを得ることは、従来のバナジウム酸化物ボロメータでは難しく、ボロメータ感度がさらに2~3倍程度高いことが望ましい。このような観点から考えると、概ね

$$4\% \leq \text{TCR} \leq 9\% \quad (3)$$

が望ましい。

【0027】また、従来よりも10倍程度以上高感度なセンサを作製すると、従来に無い新たな用途が広がる。この場合には、概ね

$$20\% \leq \text{TCR} \leq 30\% \quad (4)$$

が望ましい。

【0028】非冷却赤外線イメージセンサとして利用するには、これらのTCR値を室温付近で実現する必要がある。実際には、ボロメータ抵抗を測定する際のバイアス電流によってボロメータ素子の温度が室温以上に上がるため、約300~350 Kの温度域において、(2)式、望ましくは(3)式或いは(4)式のTCR値を実現することが望ましい。

【0029】必要なTCR値を得るために、本願発明者は、下地層から受ける効果によって、TCR値をバルクでの極大値よりも小さい値に調節でき、かつ広い温度範囲にわたって一定の値に調整できることを見出した。ボロメータ薄膜の下地層として、絶縁性の配向の揃った結晶膜を用意する。その上に、ボロメータ薄膜をエビタキシャルに成長させる。下地層とボロメータ材料との間に格子不整合があると、ボロメータ薄膜にはエビタキシャル効果による歪み(エビタキシャル歪み)が入り、バルクでの本来の格子定数とは異なった格子定数となる。その結果、金属-絶縁体転移が影響を受け、バルクよりも緩やかな相転移を呈するようになる、また $T_m$ がバルクとは異なった値になる。これらの現象を利用することで、熱型赤外線検出素子に望ましい特性を得ることができる。すなわち、下地層とボロメータ材料との間に適当な格子不整合を持たせることにより、(a)~(c)の各物質の薄膜において、(2)式を満たすTCR値を温度300

~350 Kにて得ることが可能である。

【0030】赤外線を検出する際には、ボロメータの抵抗を測定する。そのために、一対の電極を形成する必要がある。十分な感度を得るためには、電極部分の抵抗値や、電極とボロメータとの接触抵抗は、ボロメータ自身の抵抗よりも十分小さいことが必要である。約1/4以下にすることが望ましく、より望ましくは約1/10以下にする。電極層を先に形成し、その上にボロメータ薄膜を堆積し、電極の直上のボロメータ部分で金属相が安定になるように電極層を選ぶことで、電極とボロメータとの接触抵抗を低減できることを見出した。また、電極層とボロメータ材料との間に適当な格子不整合があると、エビタキシャル歪みによってボロメータ材料の金属相を安定化できることを見出した。

【0031】なお、非冷却赤外線イメージセンサの製造においては、まずシリコン基板上に信号読み出し回路(Read Out Integrated Circuit, ROICと呼ぶ)を形成し、その上にシリコンが主成分ではない電極層、下地層及びボロメータ薄膜を堆積する。その後、シリコンプロセスラインに戻して、加工・堆積・パッシベーションを行う。従って、電極層、下地層及びボロメータ薄膜に用いる材料は、シリコンプロセスラインに適合した材料であることが望ましく、その方が製造コストを安く抑えることができる。このような観点から、電極層、下地層及びボロメータ薄膜に含まれる元素は、すでにシリコンプロセスラインに適用されたことのある元素から選ぶことが望ましい。そのようにすれば、通常のシリコンプロセスラインとは別の製造ラインを設ける投資が省け、コストダウンにつながる。そこで、電極層、下地層及びボロメータ薄膜には、できるだけシリコンプロセスラインに適用されたことのある元素や材料の組み合わせを選ぶことが好ましい。

【0032】以下、本発明の具体的な実施形態を図面を参照して説明する。

【0033】シリコンウェハ上にROICを通常のシリコンプロセスで形成し、その上に赤外線を検出する画素を形成する。画素数は、例えば320×240であり、高分解能を要求される用途では640×480とする。1画素の大きさは、約50 $\mu\text{m}$ ×50 $\mu\text{m}$ から約15 $\mu\text{m}$ ×15 $\mu\text{m}$ の間である。チップ面積を小さくしたほうがコストダウンにつながることも、高分解能・多画素の需要が増えていることから、1画素の大きさは約15 $\mu\text{m}$ ×15 $\mu\text{m}$ が望ましい。検出する赤外線の波長が約8~14 $\mu\text{m}$ のため、回折限界の問題から画素ピッチを10 $\mu\text{m}$ 以下にすることは意味が無い。

【0034】各画素において、ボロメータ部分を熱的に分離するための中空構造を設ける。中空構造の作製方法に、本実施形態では以下の3種類の方法を適用した。

【0035】第1の方法は、犠牲層を堆積した後にボロメータ部を作製し、その後に犠牲層をエッチングして空隙を設ける方法である。



【0036】図1は、第1の方法を用いて作製された非冷却赤外線イメージセンサの1画素分の構造を示した図である。シリコン基板1にはROICが形成されており、この上にマイクロブリッジ構造2が形成される。シリコン基板1とマイクロブリッジ構造2との間には、空隙3となっている。空隙3の厚さは、測定波長8-14 $\mu\text{m}$ の約1/4波長、すなわち約2.5 $\mu\text{m}$ 程度である。また、マイクロブリッジ構造2を支えるとともに、信号の読み出しやバイアス電流の供給を行うための金属配線5と電気的なコンタクトをとるために、マイクロブリッジ構造2には足部4がつながっている。なお、Pは画素ピッチを示しており、最も望ましくは約15 $\mu\text{m}$ である。

【0037】図2は、図1のA-B線に沿ったマイクロブリッジ等の断面図である。マイクロブリッジ構造2は、絶縁性のベース基板6上に、導電性電極層7及び絶縁性下地層8を堆積し、それら上にボロメータ薄膜9を堆積することで得られる。

【0038】上方から赤外線(IR)が入射すると、マイクロブリッジ部の温度が上昇し、その温度上昇をボロメータで検出する。足部4からの熱の逃げが問題となる。また、この犠牲層を用いる方法では、ボロメータ薄膜9が堆積される下地層の結晶配向性があまり良くないため、エピタキシャル歪みの効果はあまり顕著には得られない。

【0039】第2の方法は、SOI (Silicon on Insulator) 基板を用いる方法である。

【0040】図3は、第2の方法を用いて作製された非冷却赤外線イメージセンサの1画素分の断面構造を示した図である。図1及び図2に示した構成要素と対応する構成要素には同一の参照番号を付している。

【0041】埋め込み酸化膜11上の単結晶シリコン層14上に、絶縁性のバッファ層13をエピタキシャルに堆積する。その後、絶縁性下地層8と導電性電極層7をエピタキシャルに堆積し、さらにそれらの上にボロメータ薄膜9を堆積する。その後、パッシベーション膜12で全体を覆い、最後に埋め込み酸化膜11の下側のシリコン基板1をエッチングして空隙3を形成する。

【0042】本方法では、単結晶シリコン基板1上に、各層をすべてエピタキシャルに堆積するため、エピタキシャル歪みの効果が十分発揮される。また、図中の10の部分においては、電極層7上にボロメータ薄膜9が堆積されていることから、ボロメータ薄膜9は電極層7からのエピタキシャル歪みを受ける。この性質を利用して、10の部分でボロメータ薄膜9の金属相を安定化させ、この部分の抵抗を下げることで、電極層7とボロメータ薄膜9の間の接触抵抗を下げるができる。ただし、この方法では、SOI基板が高価であることが、コストダウンのボトルネックとなる。

【0043】なお、図3ではボロメータ薄膜9下の電極層7と下地層8の間に段差がある構造を示したが、図2

に示した例と同様に、ボロメータ薄膜9下の電極層7と下地層8の表面が同一平面上になるように形成してもよい。また、図3では足部4においても電極層7の下に下地層8を堆積する構造を示したが、足部4には下地層8が無い構造にしてもよい。

【0044】第3の方法は、SON (Silicon on Nothing) 基板を用いる方法である。SON基板を作製する方法は、「水島一郎、他、応用物理 2000年10月号 p. 1187」に記載されている。シリコン基板にトレンチを形成して水素雰囲気中1100°C程度で熱処理することにより、シリコン基板内部に板状の空隙(Empty Space in Silicon, ESSと略記)を形成することができる。これを利用して熱分離するための中空構造が形成される。

【0045】図4は、第3の方法を用いて作製された非冷却赤外線イメージセンサの1画素分の断面構造を示した図である。図1及び図2に示した構成要素と対応する構成要素には同一の参照番号を付している。

【0046】まず、単結晶シリコン基板1にESSである空隙3を形成する。シリコン基板1上にバッファ層13をエピタキシャルに形成した後、絶縁性下地層8と導電性電極層7をエピタキシャルに堆積し、さらにそれらの上にボロメータ薄膜9を堆積する。その後、パッシベーション膜12で全体を覆い、さらにエッチングによって足部4とマイクロブリッジ部を分離する。

【0047】なお、図4では単結晶シリコン基板1上にまずバッファ層13を形成する例を示したが、バッファ層13無しでシリコン基板1上に直接下地層8を形成してもよい。また、図4では足部4においても電極層7の下に下地層8を堆積する構造を示したが、足部4には下地層8が無い構造にしてもよい。

【0048】以上、3通りの方法について示したが、加工プロセスと堆積プロセスの単純さを考えると、図4に示したような積層構造が最もコストが安い。この方法では、単結晶シリコン上に各層をすべてエピタキシャルに堆積するため、エピタキシャル歪みの効果が十分発揮される。また、SON基板のほうがSOI基板よりも製造コストが安価である。従って、上述した3通りの方法の中では、図4に示した第3方法が最も望ましいと言える。

【0049】次に、ボロメータ薄膜が下地層から受けるエピタキシャル歪みについて、以下説明する。

【0050】下地層上にボロメータ薄膜をエピタキシャル成長させた場合の格子定数の関係を図5に示す。31は下地層の結晶格子を、32はボロメータ材料の結晶格子を表している。

【0051】下地層表面の2次元結晶格子の格子定数を、 $a_s$ 及び $b_s$ とする。これらとエピタキシャル関係にあるボロメータ材料のバルクの格子定数を、 $a_b$ 及び $b_b$ とする。これらの格子定数は、以下ではすべての物質に対して、ペロブスカイト酸化物のプリミティブセル(primitive cell)に整合する格子間隔を取る。格子不整合



の大きさは以下の式で表される。

\* \* [0052]

$$a \text{ 方向の格子不整合 } LM_a(\%) = ((a_s - a_b)/a_b) \times 100 \quad (5)$$

$$b \text{ 方向の格子不整合 } LM_b(\%) = ((b_s - b_b)/b_b) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{平均格子不整合 } LM_v(\%) = (((a_s + b_s) - (a_b + b_b))/(a_b + b_b)) \times 100 \quad (7)$$

種々の基板や下地層の上に堆積したボロメータ薄膜の抵抗の温度依存性を調べた。その結果、エピタキシャル歪みの効果によって望ましいTCR値を得る条件が、以下のようであった。

【0053】(1) 平均格子不整合の絶対値が約10%以下であることが望ましい。これよりも格子不整合が大き

いと、金属-絶縁体相転移が緩やかになりすぎて、必要なTCR値が得られ難い。

【0054】(2) a方向かb方向のどちらかの格子不整合の絶対値が、約0.4%以上であることが望ましい。これよりも格子整合が良いと、金属-絶縁体転移がバルクの場合に近い程度に急峻になってTCR値が大きくなりすぎるとともに、センサ内で均一な特性を得ることが難しくなってくる。また、格子整合が良すぎると、金属-絶縁体転移がヒステリシスを持つようになる場合があり、これもボロメータには適さない。

【0055】(3) ボロメータ膜厚は、約20 nm以上で約200 nm以下であることが望ましい。この範囲を外れると、エピタキシャル歪みによる効果が得られ難い。

【0056】(4) 平均格子不整合の絶対値が約2.5%以下であることが望ましい。この場合に、望ましいTCR値である約4~9 %が得られやすい。

【0057】(5) a方向かb方向のどちらかの格子不整合の絶対値が、約0.6%以上であることが望ましい。この場合に、望ましいTCR値である約4~9 %が得られやすい。

【0058】(6) ボロメータ膜厚は、約60 nm以上であると、エピタキシャル歪みによる効果が得られ易い。

【0059】エピタキシャル歪みの効果について補足する。本発明で扱う物質は、厚さ約40~50nm程度の臨界膜厚まで基板からの応力を受けて、バルクとは異なった格子定数で成長する。臨界膜厚を越えると、歪みが緩和してバルクの格子定数に近づく。従って、臨界膜厚よりも若干厚い膜を作ると、エピタキシャル歪みの効果を受けてバルクとは異なった性質になった部分と、その効果を受けずバルクに近い性質の部分とが存在し、その結果、全体的に見てバルクより緩やかな金属-絶縁体相転移を起こすようになる。

【0060】ボロメータ薄膜が電極層から受けるエピタキシャル歪みの効果に関して説明する。本発明で用いるボロメータ材料は、金属-絶縁体相転移の前後で結晶構造に若干の変化がある。従って、エピタキシャル歪みの受け方によっては、絶縁体相よりも金属相を安定化させることができる。電極層の格子定数を適当に選ぶことにより、ボロメータ薄膜のうち、電極層の直上部分において絶縁体相よりも金属相を安定化させることができる。

その結果、電極とボロメータとの接触抵抗を低減できる。エピタキシャル歪みの効果によって低い接触抵抗を得る条件が、以下のようであった。

【0061】(1) 電極層の格子定数を用いて、ボロメータの金属相における平均格子不整合 $LM_v^*$ と絶縁体相における平均格子不整合 $LM_v^i$ を求め、 $|LM_v^*| < |LM_v^i|$ となるように電極層を選ぶことが望ましい。

【0062】(2) 平均格子不整合の絶対値 $|LM_v^*|$ が約10%以下であることが望ましい。これよりも格子不整合が大きいと、ボロメータ薄膜の結晶性が低下して抵抗率が増大しやすい。

【0063】ボロメータ材料について説明する。高感度な赤外線検出を行うには、300~350Kの温度範囲において、 $3\% \leq TCR \leq 40\%$  (5式参照)であることが必要である。従って、高温から温度を下げてきた場合に、金属状態から急激に抵抗が上昇し始める温度で定義した金属-絶縁体転移温度 $T_{M-I}$ が、約300 K以上であることが望ましく、約350 K以上であることがより望ましい。

【0064】本発明者は、適当な温度で金属-絶縁体相転移を起こすボロメータ材料として、 $Ca_x RuO_{4-x}$ に着目した。この物質のバルク試料が約360Kで金属-絶縁体相転移を起こすことは、C. S. Alexander et al., Phys. Rev. B, 60, p. 8422 (1999)に記載されている。この物質のCaをLa又はSrで一部置換することにより $T_{M-I}$ と抵抗率が下がること、G. Cao, et al., Phys. Rev. B, 61, p. 5053 (2000)に記載されている。

【0065】LaはSiプロセスではまだあまり使われていないが、CaはすでにSiプロセスで使われているSrと性質が似ていることからSiプロセスへの適合性が高い。また、Ruや $SrRuO_3$ は、すでに電極材料としてSiプロセスで使われている。従って、 $Ca_{1-x} Sr_x RuO_{4-x}$ は、Siプロセスへの適合性が高い。ただし、これらの物質のバルクでの金属-絶縁体相転移は非常に急峻で、相転移温度でのTCRが高すぎるとともに、TCRが4 %以上の温度範囲が狭いため、赤外線イメージセンサには使いにくい。

【0066】本発明では、最適な下地層の上に上記物質をエピタキシャル成長させることで、赤外線イメージセンサに適した構造にすることができた。そして、ボロメータ材料として最適な組成は

$$Ca_{1-x} Sr_x RuO_{4-x} \quad (\text{ただし、} 0 \leq x \leq 0.05)$$

であることを見出した。この物質のエピタキシャル歪み効果が無い場合での $T_{M-I}$ は、

$$T_{M-I} = -1940x + 371$$

と表される。

【0067】 $T_{M-I}$ として必要な約300 K以上を満たすには、Sr含有量xは約0.037以下である必要がある。ま

た、 $T_{MI}$ として望ましい約350 K以上を満たすには、Sr含有量  $x$  は0.01以下が望ましい。本発明においては、エピタキシャル歪みの効果で $T_{MI}$ を若干上昇させることができることから、 $x$ は約0.05以下であることが望ましい。この物質の $T_{MI}$ はあまり高くないので、エピタキシャル歪みによって $T_{MI}$ が低下しないよう注意する必要がある。

【0068】この物質の薄膜を種々の基板及び下地層の上に堆積して実験した結果、最適な下地層物質が、NdGaO<sub>3</sub>, PrGaO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>, 及びSrTiO<sub>3</sub>であることを見出した。これらは、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>との格子不整合が約1.4%以下であり、かつCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の $T_{MI}$ をバルク値よりも下げないよう、下地層の方がCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>よりも平均格子定数大きい。下地層の格子定数の方が大きい場合には、絶縁相が安定化し、 $T_{MI}$ が若干上昇する。また、この物質は層状の結晶構造を持っているため、薄膜を形成した場合に基板面に平行に配向し易い。以下では、結晶軸のうち、層に垂直な方向を  $c$  軸とし、図5に示す配向を考える。

【0069】また、最適な電極層物質が、CaRuO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>, Rh, CoSi<sub>2</sub>, 及びLaN であることを見出した。これらは、Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>との格子不整合が約2.5%以下であり、かつCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の $T_{MI}$ をバルク値よりも下げて金属相を安定化させるよう、電極層の方がCa<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>よりも格子定数が小さい。

【0070】ボロメータ材料として好適な第2番目の材料は、RNiO<sub>3-d</sub>である。ここで、Rは希土類元素又は複数の希土類元素の混合物であり、 $d$ は酸素のストイキオメトリーからのずれを表わす値である。

【0071】Rは、3価イオンになった時の平均イオン半径が約0.125 nm以下で約0.121 nm以上であることが望ましい。イオン半径がこの範囲にあった場合に、金属-絶縁体相転移を起こし、かつ $T_{MI}$ が約300 K以上の値を示す。RNiO<sub>3-d</sub>では、Rは12配位になっているため、上記のイオン半径は12配位の場合の値である。イオン半径は、R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, p.751 (1976) に一覧表になって記載されている。Sm<sup>3+</sup>の12配位のイオン半径は約0.124 nmである。12配位の値が記載されていない場合は、9配位の値を目安とすることができ、9配位の平均イオン半径が約0.1145 nm以下で約0.1100 nm以上であることが望ましい。Eu<sup>3+</sup>の9配位のイオン半径は約0.112 nmである。従って、イオン半径の条件を満たす物質として、SmNiO<sub>3-d</sub>, 或いはEuNiO<sub>3-d</sub>があげられる。また、2種の希土類元素を混合して、Sm<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>NiO<sub>3-d</sub> ( $0 < x \leq 0.2$ ) としたものでよい。

【0072】上記物質の中でも、元素数が少ないことから薄膜の組成制御が容易でプロセスコストが安くなるという観点から、SmNiO<sub>3-d</sub>が最も望ましい。SmNiO<sub>3-d</sub>のバルク試料が約403Kで金属-絶縁体相転移を起こすことは、J. B. Torrance et al., Phys. Rev. B, 45, p. 82

09 (1992) に記載されている。しかし、バルク状態でのこの物質は、金属-絶縁体相転移が急峻すぎるとともに室温付近ではTCRが小さいため、赤外線イメージセンサには使えない。本発明では、最適な下地層の上にエピタキシャル成長させることで、赤外線イメージセンサに適した材料にすることができた。

【0073】この物質のバルクでの $T_{MI}$ は約403Kと高すぎるので、エピタキシャル歪みによって $T_{MI}$ が若干低下するよう下地層を選ぶことが望ましい。最適な下地層物質が、LaAlO<sub>3</sub>, PrSrGaO<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, LaSrGaO<sub>4</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, PrGaO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ) であることを見出した。これらは、SmNiO<sub>3</sub>との格子不整合が約2.4%以下であり、かつSmNiO<sub>3</sub>の $T_{MI}$ をバルク値よりも若干下げよう、下地層のほうにSmNiO<sub>3</sub>よりも格子定数大きい。

【0074】また、最適な電極層物質が、Pd, Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>であることを見出した。これらは、SmNiO<sub>3</sub>との格子不整合が約2.1%以下であり、かつSmNiO<sub>3</sub>の $T_{MI}$ をバルク値よりも下げて金属相を安定化させるよう、電極層の方がSmNiO<sub>3</sub>よりも格子定数大きい。

【0075】また、この物質系では、元素置換によってもTCRの調整することができる。Niサイトを、Al, Fe, Co, Cr, Ga, Mnなどで0~5 %程度置換することで、金属-絶縁体相転移を緩やかにすることができる。また、希土類元素の置換とNiサイトの置換とで、 $T_{MI}$ を調整することができる。元素置換には、以下の2種の物質が好適である。

【0076】第1の例は、Sm<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (B=Al, Fe, Co, Cr, Ga, Mn)である。この場合、エピタキシャル歪みの効果が無い場合の $T_{MI}$ は、

$$T_{MI} = (403 - 202x)(1 - 10y)$$

と表される。 $T_{MI}$ として望ましい値の350K以上を満たすためには、Nd含有量  $x$  は約0.26以下であることが望ましい。

【0077】第2の例は、Eu<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (B=Al, Fe, Co, Cr, Ga, Mn)である。この場合、エピタキシャル歪みの効果が無い場合の $T_{MI}$ は、

$$T_{MI} = (461 - 260x)(1 - 10y)$$

と表される。 $T_{MI}$ として望ましい値の350 K以上を満たすためには、Nd含有量  $x$  は約0.43以下であることが望ましい。

【0078】ボロメータ材料として好適な第3番目の材料は、RBaCo<sub>2</sub>O<sub>3-d</sub>である。ここで、Rは希土類元素又は複数の希土類元素の混合物であり、 $d$ は酸素のノンストイキオメトリーを表わす正数である。

【0079】 $T_{MI}$ として必要な値の300 K以上を満たすには、Rの3価イオンになった時の平均イオン半径が約0.108 nm以上であることが望ましい。イオン半径が0.108 nm未満になると、 $T_{MI}$ が低くなりすぎる。RBaCo<sub>2</sub>O<sub>3-d</sub>にお



いてRは9~10配位になっているため、上記のイオン半径は9配位の場合の値を使っている。Tb<sup>3+</sup>の9配位のイオン半径は約0.1095 nmである。従って、TbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>はイオン半径の条件を満たしている。他にRとして、Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dyが使い得る。また、2種の希土類元素を混合して、Eu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> (0<x<1) でもよい。

【0080】この物質群のバルク多結晶体が金属-絶縁体相転移を起こすことは、A. Maignan et al., J. Solid State Chem. 45, p. 247 (1999) に記載されている。しかし、バルク状態では金属-絶縁体相転移が急峻すぎるとともにTCRが4%以上の温度領域が狭いため、赤外線イメージセンサには使えない。本発明では、最適な下地層上にエピタキシャル成長させることで、赤外線イメージセンサに適した材料にすることができた。

【0081】ここで、この物質は層状の結晶構造を持っているため、薄膜を形成した場合に基板面に平行に配向し易い。以下では、結晶軸のうち、層に垂直な方向をc軸とし、図5に示す配向を考える。この物質群のバルクでのT<sub>M1</sub>はあまり高くないので、エピタキシャル歪みによってT<sub>M1</sub>が低下しないよう注意する必要がある。

【0082】最適な下地層物質が、LaAlO<sub>3</sub>, PrSrGaO<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, LaSrGaO<sub>4</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, PrGaO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (ただし、0≤x≤1.0) であることを見出した。これらは、R<sub>2</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>との格子不整合が約2.6%以下である。また、R<sub>2</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>は、低温の絶縁体相に比べて高温の金属相ではa<sub>b</sub>とb<sub>c</sub>の差が大きくなる。この差は、orthorhombicity=(b<sub>c</sub>-a<sub>b</sub>)/(b<sub>c</sub>+a<sub>b</sub>)という量で表される。典型的には、低温の絶縁体相では、orthorhombicityが約0.005であり、高温の金属相ではorthorhombicityが約0.011である。上述の下地層物質はa<sub>c</sub>とb<sub>c</sub>がほぼ等しく、orthorhombicity=(b<sub>c</sub>-a<sub>c</sub>)/(b<sub>c</sub>+a<sub>c</sub>)が約0.007以下であるため、エピタキシャル歪みによって絶縁相を安定化し、T<sub>M1</sub>をバルク値よりも下げない働きをする。

【0083】また、最適な電極層物質が、Pd, Sr<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>, Rh, 及びCoSi<sub>2</sub>であることを見出した。これらは、R<sub>2</sub>BaCo<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>との格子不整合が約2.3%以下であり、かつ実験の結果、接触抵抗が低かった物質である。この物質系では、元素置換によってもTCRの調整が可能である。Coサイトを、Gaで0~10%程度置換することで、金属-絶縁体相転移を緩やかにすることができ、また、この物質系のBaをSrで一部置換することも可能である。

【0084】以下、本実施形態の具体的な実施例を説明する。

【0085】(実施例1) Ca<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>薄膜を、RFスパッタリング法により作製した場合の実施例を示す。直径4インチのCa<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>焼結体ターゲットを用い、RFパワーを70

Wとした。スパッタガスは、Ar90%+O<sub>2</sub>10%の混合ガスであり、全圧2 Paで成膜した。基板温度は600°Cとした。

【0086】SrTiO<sub>3</sub> (100)面を基板に用い、これを下地層と考えて、その上にCa<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>薄膜を約100nm堆積した。X線回折の結果、c軸配向したCa<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>エピタキシャル薄膜が形成されていることが確認された。

【0087】その面内方向の抵抗の温度依存性を図6に示す。横軸は温度、縦軸は抵抗率である。約300~350 Kの全域にわたって 4%<TCR<9%が得られ、ポロメータ薄膜として良好な特性が得られた。

【0088】(実施例2) 実施例1と同じ方法で、種々の下地層の上にCa<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>薄膜を堆積し、その300~350 KにおけるTCRを測定した。その結果を図9に示す。

【0089】図9の下地層格子定数は、a<sub>b</sub>, b<sub>c</sub>とマッチングする方向の格子定数a<sub>c</sub>, b<sub>c</sub>のバルク値の平均を示したものである。a<sub>b</sub>, b<sub>c</sub>はペロブスカイトの原始単位胞の方向にとってある。従って、a<sub>c</sub>, b<sub>c</sub>は下地層物質の本来の単位胞とは取り方が異なる場合がある。図9のTCR値から、平均格子不整合LM<sub>av</sub>の絶対値が約1.4%以下が望ましいことがわかった。

【0090】(実施例3) 実施例1と同じ方法で、種々の電極層の上にCa<sub>3</sub>RuO<sub>4</sub>薄膜を堆積し、抵抗の温度依存性を測定し、T<sub>M1</sub>を見積もった。そして、T<sub>M1</sub>が、バルク値に比べて上昇したか下降したかを調べた。その結果を図10に示した。

【0091】図10のLM<sub>av</sub>は、ポロメータ物質の金属相の格子定数を使って求めたものである。図10の結果より、平均格子不整合LM<sub>av</sub>の絶対値が約2.5%以下であることが望ましい。これよりも格子不整合が大きいと、ポロメータ薄膜の結晶性が低下して抵抗率が増大する。T<sub>M1</sub>が下降したということは、高温相である金属相を安定化したことを意味し、その結果接触抵抗を低減することができる。図10の結果から、最適な電極層物質が、Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>, Rh, CoSi<sub>2</sub>, LaN であることを見出した。

【0092】(実施例4) SmNiO<sub>3</sub>薄膜を、分子線エピタキシー(MBE)法により作製した。図7に分子線エピタキシー装置の模式図を示す。

【0093】図7に示すように、真空容器21はクライオポンプにより排気される。真空容器21内には基板ホルダ22が設けられ、この基板ホルダ22に基板23が設置され、基板ホルダ22はヒーター24により加熱される。基板23に対向するように複数のクヌーセンセル25が設けられており、それぞれのクヌーセンセル25の開口部にはセルシャッター26が設けられている。各クヌーセンセル25には、以下の実施例において成膜される薄膜の構成元素である、Sm, Ni, Ce, Sr, Ti, Ndの各金属が充填されている。また、酸化物薄膜を得るために必要な酸化反応を起こすために、オゾン発生器27で発生させた純オゾンガスをノズル28から噴出して基板



23に照射するようになっている。

【0094】SmNiO<sub>3</sub>薄膜を製造するためにはNi<sup>3+</sup>を作る必要があり、強い酸化条件が必要である。本実施例では、非常に酸化力の強い純オゾンガスを用い、かつ700°C以下300°C以上の比較的低温で酸化したことにより、Ni<sup>3+</sup>を作ること成功した。

【0095】本実施例では、SmNiO<sub>3</sub>単一相薄膜堆積中に基板に照射したオゾンガスのフラックスは約 $9.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ である。成膜中の基板温度は約700°Cである。成膜後に200°C程度まで冷却する過程においてもオゾンガスを照射しつつ、十分酸化した。X線回折の結果、エピタキシャル成長したSmNiO<sub>3</sub>単一相薄膜が形成されていることが確認された。

【0096】下地層にCeO<sub>2</sub>膜をMBE法で堆積した。CeO<sub>2</sub>下地層堆積中、オゾンフラックスは約 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で基板温度は約700°Cである。この条件で、CeO<sub>2</sub>は結晶性良くかつ平坦な成長をする。

【0097】SrTiO<sub>3</sub> (100)面を基板に用い、下地層にCeO<sub>2</sub> (100)配向膜を約100 nm堆積し、その上にSmNiO<sub>3</sub>薄膜を約100nm堆積した。その抵抗の温度依存性を図8に示す。横軸は温度、縦軸は抵抗率である。300~350 Kの全域にわたって  $4\% < \text{TCR} < 9\%$  が得られ、ポロメータ薄膜として良好な特性が得られた。

【0098】なお、酸化の方法としては、本実施例で用いたオゾンガスの他に、電子サイクロトロン共鳴によって酸素プラズマを発生し、この酸素プラズマによって酸化を行う方法などもある。また、本実施例における分子線エピタキシー法ではクヌーセンセルを原料元素の供給源としているが、電子銃で加熱した蒸発源を分子線供給の手段として用いることが可能である。また、有機金属の分子線をクヌーセンセルもしくはガスソースノズルから供給する方法によっても薄膜を成長させることができる。また、本実施例では、薄膜を分子線エピタキシー法によって製造したが、スパッタ法、レーザーアブレーション法、化学気相成長法(CVD)などによっても製造することができる。

【0099】上記の方法で、種々の下地層の上にSmNiO<sub>3</sub>薄膜を堆積し、その300~350 KにおけるTCRを測定した。その結果を図11に示す。

【0100】図11のTCR値から、平均格子不整合 $\text{LM}_{\text{av}}$ の絶対値が2.4%以下であることが望ましいことがわかった。

【0101】また、同じ方法で、種々の電極層の上にSmNiO<sub>3</sub>薄膜を堆積し、抵抗の温度依存性を測定し、 $T_{\text{M1}}$ を見積もった。そして、 $T_{\text{M1}}$ がバルク値に比べて上昇したか下降したかを調べた。その結果を図12に示した。

【0102】格子不整合が大きいとポロメータ膜の抵抗率が增大してしまう。平均格子不整合 $\text{LM}_{\text{av}}$ の絶対値が2.1%以下であることが望ましいことがわかった。 $T_{\text{M1}}$ が下降したということは、金属相を安定化したことを意味

し、その結果接触抵抗を低減できる。図12の結果から、最適な電極層物質が、Pd, Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>であることを見出した。

【0103】(実施例5) TbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜を、RFスパッタリング法によって作製した。直径4インチのTbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>焼結体ターゲットを用い、RFパワーを100 Wとした。スパッタガスは、Ar50%+O<sub>2</sub> 50%の混合ガスであり、全圧2 Paで成膜した。基板温度は約600°Cとした。基板、すなわち下地層にはSrTiO<sub>3</sub> (100)面を用いた。

【0104】X線回折の結果、c軸配向したTbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>エピタキシャル薄膜が形成されていることが確認された。抵抗の温度依存性を測定した結果、300~350 Kの温度範囲においてTCR約3~6 %が得られた。

【0105】上記の方法で、種々の下地層の上にTbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜を堆積し、その300~350KにおけるTCRを測定した。その結果を図13に示す。また、同じ方法で、種々の電極層の上にTbBaCo<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜を堆積し、その接触抵抗を見積もった。その結果を図14に示す。

【0106】LaAlO<sub>3</sub>, PrSrGaO<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, LaSrGaO<sub>4</sub>, NdGaO<sub>3</sub>, PrGaO<sub>3</sub>, LaGaO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (ただし、 $0 \leq x \leq 1.0$ ) が下地層として最適であることがわかった。また、Pd, Sr<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, CaRuO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, Ir, LaNiO<sub>3</sub>, NiSi<sub>2</sub>, Rh, 及びCoSi<sub>2</sub>を用いた場合に接触抵抗が小さく、電極層として最適であることがわかった。

【0107】以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。さらに、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示された構成要件を適宜組み合わせることによって種々の発明が抽出され得る。例えば、開示された構成要件からいくつかの構成要件が削除されても、所定の効果が得られるものであれば発明として抽出され得る。

【0108】

【発明の効果】本発明によれば、ポロメータ薄膜に適当な物質を用いるとともに、ポロメータ薄膜を歪みを持たせてエピタキシャル形成することで、室温以上の温度において適切な温度特性を有する熱型赤外線検出素子を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る熱型赤外線検出素子の一例についてその概略構成を示した図。

【図2】図1に示した熱型赤外線検出素子の主要部の構成を示した断面図。

【図3】本発明の実施形態に係る熱型赤外線検出素子の他の例についてその主要部の構成を示した断面図。

【図4】本発明の実施形態に係る熱型赤外線検出素子のさらに他の例についてその主要部の構成を示した断面

図。

【図5】本発明の実施形態に係り、下地層とボロメータ薄膜の格子マッチングについて説明するための図。

【図6】本発明の実施形態に係り、ボロメータ薄膜の抵抗の温度依存性の一例を示した図。

【図7】本発明の実施形態に係り、ボロメータ薄膜の製造装置の一例を示した図。

【図8】本発明の実施形態に係り、ボロメータ薄膜の抵抗の温度依存性の他の例を示した図。

【図9】本発明の実施形態に係り、各種下地層の適性について示した図。

【図10】本発明の実施形態に係り、各種電極層の特性について示した図。

【図11】本発明の実施形態に係り、各種下地層の特性について示した図。

【図12】本発明の実施形態に係り、各種電極層の特性について示した図。

【図13】本発明の実施形態に係り、各種下地層の特性について示した図。

【図14】本発明の実施形態に係り、各種電極層の特性について示した図。

【符号の説明】

1…シリコン基板

\*

\* 2…マイクロブリッジ構造

3…空隙

4…足部

5…金属配線

6…ベース基板

7…導電性電極層

8…絶縁性下地層

9…ボロメータ薄膜

11…埋め込み酸化膜

12…パッシベーション膜

13…バッファ層

14…単結晶シリコン層

21…真空容器

22…基板ホルダ

23…基板

24…ヒーター

25…クヌーセンセル

26…セルシャッター

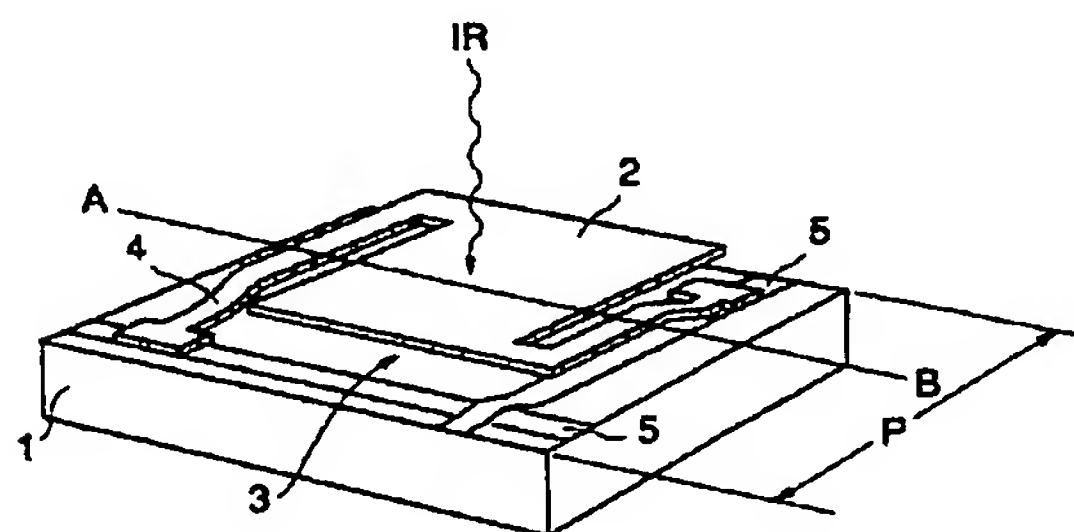
27…オゾン発生器

28…ノズル

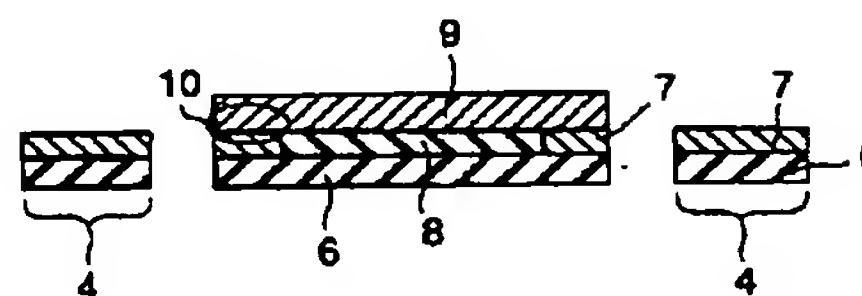
31…下地層の結晶格子

32…ボロメータ材料の結晶格子

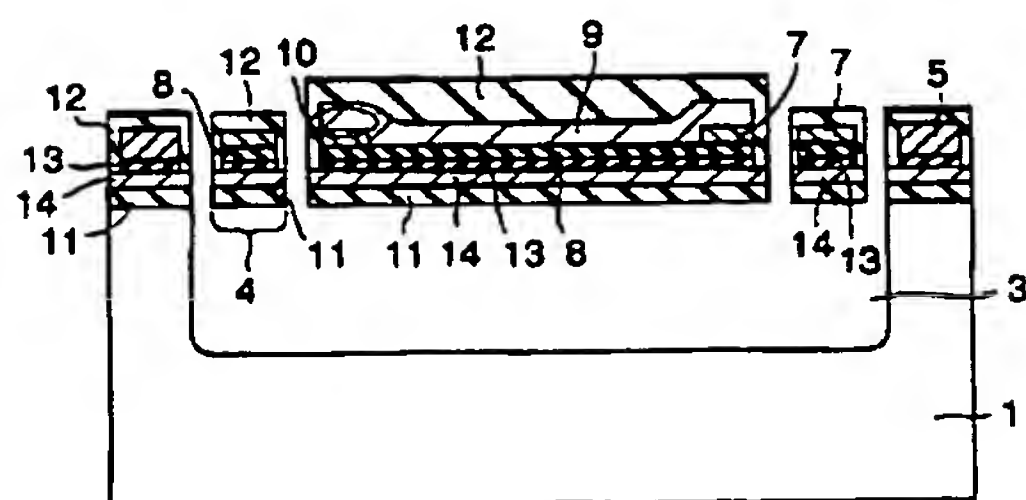
【図1】



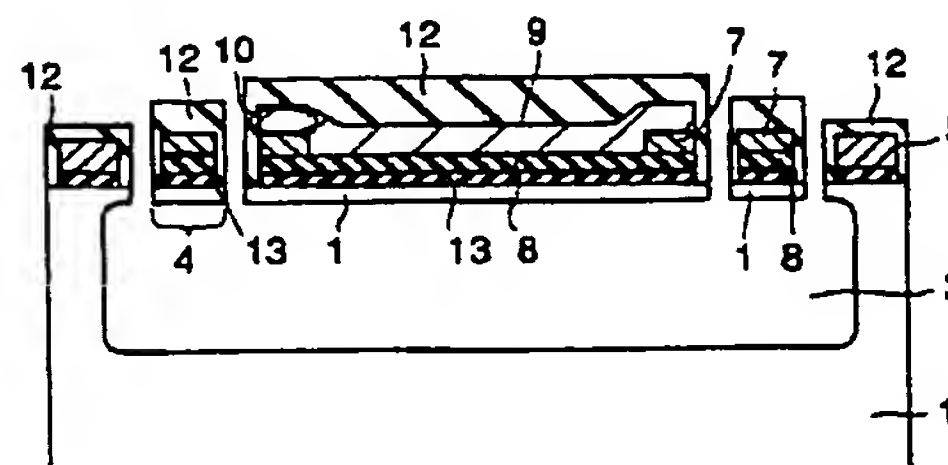
【図2】



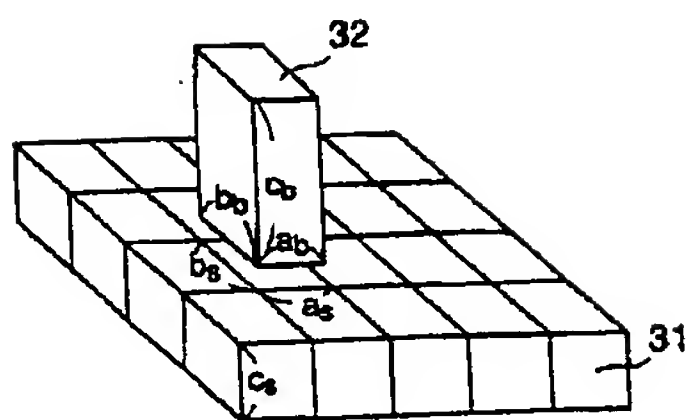
【図3】



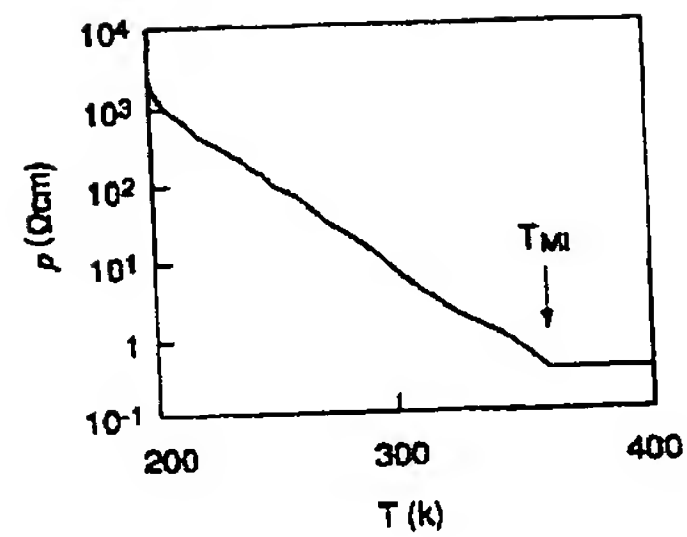
【図4】



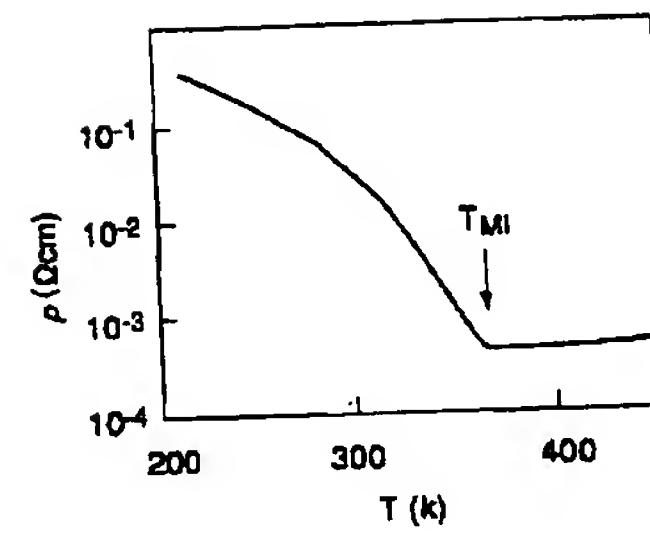
【図5】



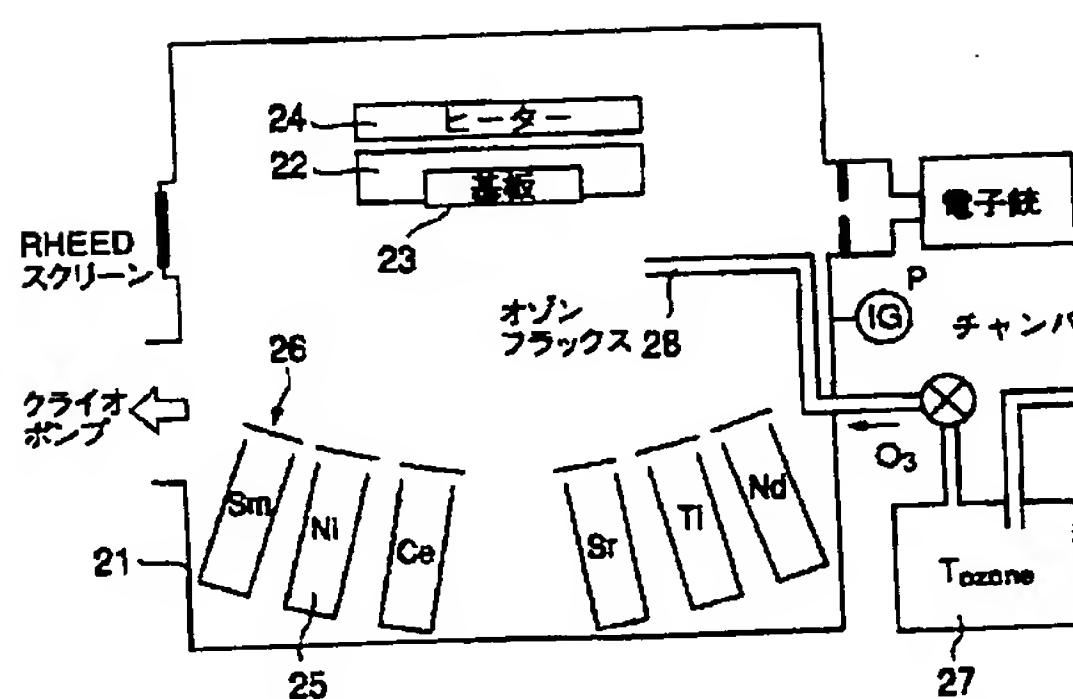
【図6】



【図8】



【図7】



【図11】

下地層物質	下地層格子定数	LM <sub>AV</sub> (%)	TCR値
LaAlO <sub>3</sub>	3.790	0.378	4%以上
PrSrGaO <sub>4</sub>	3.823	0.228	4%以上
CaTiO <sub>3</sub>	3.825	0.271	4%以上
CoO <sub>2</sub>	3.828	0.317	4%以上
LaSrGaO <sub>4</sub>	3.843	0.753	4%以上
NdGaO <sub>3</sub>	3.860	1.198	4%以上
PrGaO <sub>3</sub>	3.875	1.590	4%以上
LaGaO <sub>3</sub>	3.892	2.035	4%以上
Sr <sub>2</sub> AlTaO <sub>8</sub>	3.898	2.182	4%以上
SrTiO <sub>3</sub>	3.905	2.378	4%以上
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.042	5.957	2~3%
MgO	4.240	11.181	<2%

【図9】

下地層物質	下地層格子定数	LM <sub>AV</sub> (%)	TCR値
NdGaO <sub>3</sub>	3.860	0.190	4%以上
PrGaO <sub>3</sub>	3.875	0.578	4%以上
LaGaO <sub>3</sub>	3.892	1.019	4%以上
Sr <sub>2</sub> AlTaO <sub>8</sub>	3.898	1.184	4%以上
SrTiO <sub>3</sub>	3.905	1.358	4%以上
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.042	4.801	2.5~4%
MgO	4.240	10.054	<2%

【図10】

電極層物質	電極層格子定数	LM <sub>AV</sub> (%)	抵抗の温度依存性測定結果
ZrN	3.260	-15.133	膜の抵抗率増大
LaN	3.748	-2.412	T <sub>Mi</sub> 下降
CoSi <sub>2</sub>	3.801	-1.031	T <sub>Mi</sub> 下降
Rh	3.804	-0.963	T <sub>Mi</sub> 下降
NiSi <sub>2</sub>	3.823	-0.479	T <sub>Mi</sub> 下降
LaNiO <sub>3</sub>	3.830	-0.286	T <sub>Mi</sub> 下降
Ir	3.838	-0.055	T <sub>Mi</sub> 下降
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	3.840	-0.028	T <sub>Mi</sub> 下降
Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.841	0.000	T <sub>Mi</sub> 下降
CaRuO <sub>3</sub>	3.852	0.276	T <sub>Mi</sub> 変化無し、接点抵抗小
Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	3.870	0.755	T <sub>Mi</sub> 上昇
Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.888	1.215	T <sub>Mi</sub> 上昇
Pd	3.891	1.284	T <sub>Mi</sub> 上昇
Pt	3.924	2.181	T <sub>Mi</sub> 上昇
SrRuO <sub>3</sub>	3.929	2.283	T <sub>Mi</sub> 上昇
TiN	4.235	10.258	膜の抵抗率増大



【図12】

電極層物質	電極層格子定数	LM <sub>AV</sub> <sup>m</sup> (%)	抵抗の温度依存性測定結果
ZrN	3.260	-13.685	膜の抵抗率増大
LaN	3.748	-0.724	T <sub>MI</sub> 上昇
CoSi <sub>2</sub>	3.801	-0.338	T <sub>MI</sub> 上昇
Rh	3.804	-0.270	T <sub>MI</sub> 上昇
NiSi <sub>2</sub>	3.823	0.218	T <sub>MI</sub> 下降
LaNiO <sub>3</sub>	3.830	0.412	T <sub>MI</sub> 下降
Ir	3.839	0.845	T <sub>MI</sub> 下降
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	3.840	0.674	T <sub>MI</sub> 下降
Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.841	0.700	T <sub>MI</sub> 下降
CaRuO <sub>3</sub>	3.852	0.879	T <sub>MI</sub> 下降
Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	3.870	1.481	T <sub>MI</sub> 下降
Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.888	1.924	T <sub>MI</sub> 下降
Pd	3.891	2.003	T <sub>MI</sub> 下降
Pt	3.924	2.878	膜の抵抗率増大
SrRuO <sub>3</sub>	3.929	2.999	膜の抵抗率増大
TiN	4.235	11.030	膜の抵抗率増大

【図13】

下地層物質	下地層格子定数	LM <sub>AV</sub> <sup>m</sup> (%)	TOR値
YAlO <sub>3</sub>	3.715	-4.443	2~3 %
LaAlO <sub>3</sub>	3.780	-2.509	3%以上
PrSrGaO <sub>4</sub>	3.823	-1.880	3%以上
CaTiO <sub>3</sub>	3.825	-1.818	3%以上
GaO <sub>2</sub>	3.828	-1.572	3%以上
LaSrGaO <sub>4</sub>	3.843	-1.145	3%以上
NdGaO <sub>3</sub>	3.880	-0.708	3%以上
PrGaO <sub>3</sub>	3.875	-0.324	3%以上
LaGaO <sub>3</sub>	3.892	0.113	3%以上
Sr <sub>2</sub> AlTaO <sub>6</sub>	3.898	0.287	3%以上
SrTiO <sub>3</sub>	3.905	0.460	3%以上
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.042	3.961	2~3 %
MgO	4.240	8.087	<2%

【図14】

電極層物質	電極層格子定数	LM <sub>AV</sub> <sup>m</sup> (%)	抵抗の温度依存性測定結果
ZrN	3.260	-16.148	膜の抵抗率増大
LaN	3.748	-3.579	膜の抵抗率増大
CoSi <sub>2</sub>	3.801	-2.215	接触抵抗小
Rh	3.804	-2.149	接触抵抗小
NiSi <sub>2</sub>	3.823	-1.870	接触抵抗小
LaNiO <sub>3</sub>	3.830	-1.480	接触抵抗小
Ir	3.839	-1.251	接触抵抗小
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	3.840	-1.223	接触抵抗小
Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.841	-1.197	接触抵抗小
CaRuO <sub>3</sub>	3.852	-0.924	接触抵抗小
Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	3.870	-0.451	接触抵抗小
Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.888	0.004	接触抵抗小
Pd	3.891	0.082	接触抵抗小
Pt	3.924	0.938	接触抵抗大
SrRuO <sub>3</sub>	3.929	1.059	接触抵抗大
TiN	4.235	8.938	膜の抵抗率増大

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 27/14

識別記号

F I  
H 0 1 L 27/14

テーマコード(参考)  
K

F ターム(参考)

2G065 AB02 BA12 BA14 BA32 BA34  
BE08 CA13 DA18 DA20  
2G066 BA09 BA55 BB09 CA02  
4M118 AA10 AB10 BA01 CA01 CB20

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**